



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61277964 A**(43) Date of publication of application: **08.12.86**(51) Int. Cl. **G03G 9/08**(21) Application number: **60120082**(22) Date of filing: **03.06.85**(71) Applicant: **CANON INC**(72) Inventor: **UCHIIDE HITOSHI**(54) **DEVELOPER**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the stability of a developer against an environmental change such as high temp. and high humidity or low temp. and low humidity by incorporating the pulverous silica powder which is treated with a silicone oil and has a specific degree of hydrophobicity therein.

**CONSTITUTION:** This developer contains the pulverous silica powder of which the surface is treated with the silicone oil. The degree of hydrophobicity of the treated pulverous silica powder is <sup>3</sup>90%. The pulverous

silica powder is preferably formed by the vapor phase oxidation of the halogen compd. of silicon and is known as dry process silica or fumed silica. The pulverous silica powder is preferably treated with 0.2W70wt% silicone oil and the treatment by the silicone oil is made within an  $A/10 \pm A/20$ pts.wt. (A: the specific surface area of the pulverous silica powder) for each 100pts.wt. silica. The high-quality image which maintains the high density even in the environment of high temp. and high humidity or low temp. and low humidity and is free from fogging and scattering to the periphery of the latent image is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&amp;Japio

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08  
9/097

G 0 3 G 9/08

発明の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭60-120082

(22) 出願日 昭和60年(1985)6月3日

(65) 公開番号 特開昭61-277964

(43) 公開日 昭和61年(1986)12月8日

(71) 出願人 999999999

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 内出 仁志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

審査官 菅野 芳男

(56) 参考文献 特開 昭53-87734 (J P, A)

特開 昭58-60754 (J P, A)

特開 昭59-231550 (J P, A)

特開 昭59-201063 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 反転現像用負荷電性現像剤

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負荷電性トナーと、

ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル及びオレフィン変性シリコンオイルからなるグループから選択されるシリコンオイルで処理されている水分散法によって測定された疎水化度が90%以上のシリカ微粉体とを

有することを特徴とする反転現像用負荷電性現像剤。

【請求項2】 シリカ微粉体がケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたものである特許請求の範囲第1項の反転現像用負荷電性現像剤。

【発明の詳細な説明】

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静荷

2

電像を現像するための現像剤に関する。さらに詳しくは、直接法又は間接電子写真現像方法に於いて均一に強く負電荷に帯電し、環境依存性の少ない高品質な画像を与える電子写真現像剤に関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(米国特許第3,666,363号明細書)、特公昭43-24748号公報(米国特許第4,071,361号明細書)等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像粉(以下トナーと称す)を用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、熱圧定着ローラあるいは溶剤蒸気などにより定着して複写物を得るものである。またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工

程が設けられる。

電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法等がある。

また、磁性トナーを使用する方法として、米国特許第3,909,258号明細書に記載されている導電性トナーを使用するマグネドライ法、トナー粒子の誘電分極を使用する方法、トナーの攪乱による電荷移送の方法、又、特開昭54-42141号公報、特開昭55-18656号公報に記載されている如き潜像に対してトナー粒子を飛翔させて現像する方法がある。

これらの現像法に適用するトナーとしては、従来、天然あるいは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。例えば、ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを1~30 $\mu$ 程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。磁性トナーとしてはマグネタイトなどの磁性体粒子を含有せしめたものが用いられている。いわゆる二成分現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常、ガラスビーズ、鉄粉などのキャリアー粒子と混合している。

この様な乾式現像剤を使用する方法において、良好な画質の可視画像を形成するためには、現像剤が高い流動性を有し且つ均一な帯電性を有することが必要であり、そのために従来よりシリカ微粉末をトナー粉末に添加混合することが行なわれている。然るに、シリカ微粉末はそのままでは親水性であるために、これが添加された現像剤は空気中の湿気により凝集を生じて、流動性が低下したり、甚だしい場合にはシリカの吸湿により現像剤の帯電性能を低下させてしまう。そこで疎水化処理したシリカ微粉末を用いることが特開昭46-5782号、特開昭48-47345号、特開昭48-47346号、等で提案されている。具体的には、例えばシリカ微粉末とジメチルジクロルシラン等の有機ケイ素化合物とを反応させ、シリカ微粉末表面のシラノール基を有機基で置換し、疎水化したシリカ微粉末が用いられている。しかしながら、これらのシリカ微粉末は一応疎水化されているとはいってもその疎水化の程度が十分とは言えず、例えば高温高温時においては、現像剤の帯電性能が低下してしまう。又、近年、小型で安価なパーソナルユースの複写機、ファクシミリ、レーザープリンター等が出現し、これまでの様に比較的環境条件の良い場所だけではなく、一般家庭等でも使用される状況においては長期間の高温高温放置においても良好なコピー品質や画出し性を保つ必要があり、従来の疎水化シリカ微粉末では、性能的に不満足な面もあった。

一方、磁性トナーにおいては、トナー自体の研磨効果が強く、感光体としてセレン、OPC等の表面硬度の比較的低い感光体を使用してブレードクリーニング方式等の感光

体へのかなり強い圧接が行なわれる様なクリーニングを行なった場合、従来のシランカップリング剤等で処理されたシリカ微粉末を外添したトナーでは感光体表面を過度にけずる傾向があり、これにより白ヌケ現象、感光体に傷を付けてしまうことによるトナー融着、黒ポチ、あるいはフィルミング等の感光体汚染が生じやすく、はなはだしい場合には画像欠損を生じてしまう。この現象を回避するために従来、トナー中に潤滑剤、たとえばステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩を添加する方法も知られているが、これらの滑剤は極性の強いものが多く、感光体表面に付着すると高温下における画像流れ等の弊害を生じることが多く、満足できるものではなかった。

本発明者らは種々のシリカ微粉末について検討を行なった結果、特定なシリコンオイルで処理され疎水化度が90%以上のシリカ微粉末を使用することにより上記問題点を回避することができることを見出した。

すなわち本発明の目的は高温高温や低温低温などの環境変化に対しても安定であり、常に良好な特性を発揮することのできる静電荷現像用負荷電性現像剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、現像、定着及びクリーニング等のプロセスを含む電子写真法において、長期に亘つて多数の画像を形成した場合にも安定した画像が得られる耐久性に優れた負荷電性現像剤を提供することにある。

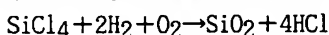
又、本発明の他の目的は、従来の荷電性トナーにまつわる種々の問題点を解決し、均一に帯電し、静電荷像を可視化してカブリやエッジ周辺へのトナーの飛び散りのない高品質な画像を与える負荷電性現像剤を提供することにある。

さらに、本発明の目的は反転現像に適した負荷電性現像剤を提供することにある。

具体的には、本発明は、負荷電性トナーと、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル及びオレフィン変性シリコンオイルからなるグループから選択されるシリコンオイルで処理されている水分散法によって測定された疎水化度が90%以上のシリカ微粉末とを

有することを特徴とする反転現像用負荷電性現像剤に関する。

本発明に用いられるシリカ微粉末としては、好ましくはケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ、又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によつて製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又

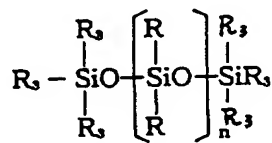
は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によつてシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

その粒径は平均の一次粒径として、0.001~2 $\mu$ の範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、0.002~0.2 $\mu$ の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

本発明に好ましく用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL (日本エアロジル社)	130
"	200
"	300
"	380
"	TT 600
"	MOX 80
"	MOX170
AEROSIL (日本エアロジル社)	COK 84
Ca-O-SiL (CABOT Co.)	M-5
"	MS-7
"	MS-75
"	HS-5
"	EH-5
Wacker HDK N20	
(WACKER-CHFMIEGBH社)	V1S
"	N20E
"	T30
"	T40

本発明に使用されるシリコンオイルとは一般に次の式により示されるものである。



〔式中、R,R<sub>3</sub>は水素、アルキル基、アリアル基又はアルコキシ基を示し、nは重合度を示す。尚、各基は置換基を有していても良い。〕

上記シリコンオイルの25℃における粘度は、50~1000センチストークスが好ましい。本発明の目的からして、-OH基、-COOH基、-NH<sub>2</sub>基等を多く含有するシリコンオイルは好ましくない。

シリコンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカへシリコンオイルを噴射する方法によつても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い。

本発明におけるシリカ微粉体の疎水化度は、下記の水分散法により測定した値を用いる。

密栓式の容器に純粋100ml及び試料1gを入れ、振とう機にて10分間振とうする。振とう後は例えば数分間静置し、シリカ粉末層と水層は分離した後、水層を採取し、500nmの波長でシリカ微粉体を入れていないブランクの純水を基準として透過率を測定し、その透過率の値をもつて処理シリカの疎水化度をするものである。

本発明におけるシリカ微粉体の疎水化度は、90%以上（より好ましくは95%以上）を有する。疎水化度が90%未満であると、高温下でのシリカ微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られなくなる。

一方、上記方法による疎水化度は従来のメタノール法による疎水化度（メタノールの最大必要量を疎水化度とする）とは異なり、シリカの表面処理の均一性も知見することができ、同一処方量でも疎水化が不均一になった場合、疎水化度が小さくなってしまうことも見出された。すなわち、メタノール法の疎水化度は、シリカ微粉体と水とが共存している容器へ、メタノールを滴下し、シリカの全量が湿潤されるまで必要としたメタノール量を百分率で算出した値を用いているものである。メタノール法は、メタノールとシリカ微粉体全体との親和性の尺度であり、またメタノール法ではシリカ微粉体中に疎水化されていない親水性のシリカ微粒子や疎水性が不十分なシリカ微粒子が少量存在していた場合、親水性のシリカ微粒子や疎水性が不十分なシリカ微粒子は最初から水に分散しているか、または、メタノール滴下初期に水-メタノール混合液に分散し、その後十分に疎水化されているシリカ微粒子を湿潤するために使用されるメタノールの滴下量に大きな影響は与えない。そのため、シリカ微粉体中に少量の親水性シリカ粒子が存在する場合や、疎水化の程度が不均一であるシリカ微粉体を識別することはメタノール法では、困難である。

本発明においていわゆる乾式シリカが好ましく使用されるのは、乾式シリカの場合いわゆる湿式シリカに比べてシリカ微粉体の粒径が一般に小さく、現像剤の流動性向上の効果が大きいからである。又、湿式シリカ微粉体はシリカ微粉体粒子の内部構造が粗であり、粒子内部にシラノール基を多数有すること及び製造時の処理剤残渣であるNa<sub>2</sub>O、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等が多く含まれ、これらが高温時に水分を多量に吸着しやすく、たとえ表面処理を行つても、これらのシリカ微粉体を添加した現像剤の耐湿特性を悪くする傾向があるからである。乾式シリカ微粉体は上記の問題点がなく良好な特性を得ることができるためである。

従来知られているシランカツプリング剤等による処理シリカ微粉体に比し、シリコンオイル処理の方が耐湿性に優れていることについては本発明者らは次の様に考えている。シランカツプリング剤はシリカ微粉体表面のSi-OH（シラノール基）と、シランカツプリング剤のメトキ

シ基又はエトキシ基が反応し、シラノール基をSi-O-Si結合の型に変えてしまうが、シリカ表面の全てのシラノール基と反応させることは困難であり、いくらかのシラノール基が残存する。この残存シラノール基は、高温化において水分を吸着するが、それを阻害するのは、シランカツプリング剤分子による立体障害だけであり、カツプリング剤の分子を大きくしても完全に残存シラノール基の水分吸着を防ぐことが極めて難しい。それに対し、シリコンオイルで処理した場合においては撥水性のシリコンオイルが塗布されることにより、シリカ微粉体表面のシラノール基を完全に被覆することが可能である。そのため、シリコンオイル処理シリカ微粉体の方が耐湿性を飛躍的に向上するものと考えられる。又、シリコンオイル処理のもう一つの利点は、シランカツプリング剤がシリカ微粉体表面に化学結合により固着されているのに比し、表面塗布型であること及びシリコンオイルのもっている潤滑性のためにブレードクリーニング等において感光体表面を強くこすった場合場合でも感光体表面をけずったり、傷をつけたりする危険性が極めて少ないことである。

又、上記シリコンオイルは、強い負の帯電性を有するので、これで処理されたシリカ微粉体を現像剤に添加することにより現像剤に均一で強い負荷電性を考えることができる。この特性は特に反転現像の様に感光体の電位の低い所にトナー像を形成する際に有効である。

本発明におけるシリカ微粉体は、0.2~70重量%のシリコンオイルで処理されることが好ましく、そしてシリコンオイルによる処理量をシリカ100重量部あたりA/10±A/20重量部（A：シリカ微粉体の比表面積）（さらに好ましくはA/10±A/25重量部）の範囲にすることがより好ましい。

ここでシリカ微粉体の比表面積とはBET法におけるN<sub>2</sub>吸着から求めた値である。上記処理量を限定する理由は、シリコンオイル処理量が少なすぎると、シリカ微粉体表面をシリコンオイルで完全に被覆することができずにシリカの疎水化度が上らず高温環境下ではシリカ微粉体が吸湿してしまい、高品位のコピー画像が得られなくなる傾向が増加する。又、シリコンオイル処理量が多すぎるとシリカ微粉体表面に遊離したシリコンオイルができてしまうため、それを現像剤に添加した場合に流動性を充分に向上することができず、又、はなはだしい場合には、シリコンオイルで感光体を汚染してしまい良好な画像形成ができなくなるからである。

本発明におけるシリコンオイルによる処理量の範囲においてはシリコンオイルはシリカの表面にほぼ均一な層状態で存在すると思われ、その結果上記の問題点もなく、高度の耐湿性を持ち且つ感光体表面に対する潤滑性も持ち得る。

これらの処理されたシリカ微粉体のトナーに対する適用量は現像剤（トナー）100重量部に対して0.01~20重量

部、より好ましくは0.1~3重量部である。

本発明に用いられるトナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体等のスチレン及びその置換体の単体重合体及びそれらの共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；その他スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系モノマーとのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン、等が単独または混合して使用出来る。特に圧力定着方式に供せられるトナー用の結着樹脂として、低分子ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が単独または混合して使用出来る。用いる重合体、共重合体、あるいはポリマーブレンドは、スチレンに代表されるビニル芳香族系またはアクリル系のモノマーを40wt%以上の量で含有すると、より好ましい結果が得られる。

トナーには、任意の適当な顔料や染料が着色剤として使用できる。例えば、カーボンブラック、鉄黒、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の顔料がある。

トナーを磁性トナーとする場合には、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性元素、あるいは、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金などの磁性体を含有せしめればよい。

トナーには必要に応じて添加剤を混合しても良い。そのような添加剤としては例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレンなど）、あるいは導電性付与剤として酸化スズの如き金属酸化物等がある。

この様に構成された本発明の現像剤（トナー）は、高温高湿、低温低湿等の環境下においても高濃度であり且つ

カブリや潜像周辺への飛び散りのない高品質の画像が得られる。

又、本発明におけるシリカ微粒子は一般に負荷電性の強い乾式シリカを使用し、さらに負荷電性のシリコンオイルで処理されているためにトナーに外添された場合、トナーに強く均一な電荷を与えることができる。この特性は特に近年さかんに使用される様になったフアクシミリ、レーザープリンター等で行なわれている反転現像の際に有効である。反転現像においては、画像部分が静電潜像の荷電が小さく、バックグラウンド部分における感光体上の荷電が大きいため、荷電量の小さなトナーが存在すると感光体上の荷電の大きなバックグラウンドにトナーが乗ってしまい反転カブリの原因となってしまうからである。さらに、この強い負電荷を与える特性は、トナー荷電の変動しやすい磁性一成分トナーに対しても有効である。

以下本発明の基本的な構成と特色について述べたが以下実施例にもとづいて具体的に本発明の方法について説明する。しかしながら、これによつて本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数は重量部である。

#### <実施例1>

スチレン-アクリル酸ブチル-無水マレイン酸ブチル共重合体	100部
磁性体(マグネタイト)	60部
クロム含金錯体	2部
ポリプロピレンワックス	4部

上記混合物をロールミルにより温度150℃～160℃で混練し、冷却後周知の方法でジェットミル粉碎し、風力分級を行って5～20μmの負荷電性磁性トナーを得た。

次にコロイダルシリカ微粉体アエロジル#200（日本アエロジル社製、比表面積約200m<sup>2</sup>/g）100部をα-メチルスチレン変性シリコンオイル（KF-410信越化学製）15部を溶剤で希釈したもので処理した後、乾燥後250℃で加熱処理を行いα-メチルスチレン変性シリコンオイル処理コロイダルシリカ微粉体を得た。前述の負荷電性磁性トナー100部に対し、得られたα-メチルスチレン変性シリコンオイル処理コロイダルシリカ微粉体（疎水化度94%）0.4部を外添して反転現像用負荷電性磁性現像剤を得た。得られた反転現像用負荷電性磁性現像剤をレーザービームプリンターLBP-CXに適用し、OPC感光体に形成した潜像を反転現像方式により現像し、次いでトナー像を転写紙に転写し、転写紙にトナー像を定着した。

常温常湿下で200μmライン濃度は1.3であり、高温高湿に1週間放置後に画出ししても濃度1.0を示した。又、低温低湿下における4000枚の耐久試験でもクリーニング性は良好であり、フィルミング等の発生も実質的になかった。又、反転カブリ等のカブリの発生もみられなかった。

#### <実施例2>

コロイダルシリカ#130（日本アエロジル社製）100部をジメチルシリコンオイル（KF-96）15部で処理したシリカを使用すること以外は実施例1と同様にして反転現像用負荷電性現像剤を調製し、同様にして試験を行った。高温高湿下で1週間放置してもライン濃度は1.0を示し、ライン周辺へのトビチリはほとんど見られなかった。又、低温低湿耐久試験の結果も良好であった。

#### <比較例1>

コロイダルシリカ#200（日本アエロジル社製）100部をα-メチルスチレン変性シリコンオイル（KF-410）10部で処理したコロイダルシリカ（疎水化度80%）を使用すること以外は実施例1と同様にして現像剤を調製し、反転現像方式による画出し試験をしたところ、常温常湿下ではライン濃度1.3を示したが、高温高湿1日放置後は濃度1.0に低下し、1週間放置で0.7まで濃度が下がった。

#### <比較例2>

シリコンオイル未処理のコロイダルシリカR-812（日本アエロジル製、疎水化度99.8%、ヘキサメチルジシラザン処理）を使用すること以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、反転現像方式による画出し試験をした。常温常湿では問題はなかったが高温高湿1週間放置で濃度0.6まで下がってしまった。又、低温低湿下においては、反転カブリがみられた。

#### <実施例>

コロイダルシリカ微粉体（アエロジル#200）100部を攪拌しながら温度をおよそ250℃に保持して側鎖にアミンを有するシリコンオイル（25℃における粘度4500cps、アミン当量約800）20部を噴霧し、10分間で処理してシリコンオイル処理コロイダルシリカ微粉体を得た。この処理シリカの水分散法による疎水化度は82%であった。又、参考のため、この処理シリカ微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加した後攪拌しながら、メタノールをビュレットからこの処理シリカ微粉体の全量が湿潤されるまで滴定したところメタノール量は55mlを要した。すなわち、シリカ微粉体は、メタノール法による疎水化度が約52%であった。